

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-031822

(43)Date of publication of application : 21.02.1984

(51)Int.Cl.

C21D 6/00  
// C22C 38/54  
G21C 3/06(21)Application number : ~~57-140809~~

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 12.08.1982

(72)Inventor : OOTA SADAO  
FUJIWARA MASAYUKI  
UCHIDA HIROYUKI  
NAGAI NOBUYUKI  
TANAKA YOSHIRO

## (54) PRODUCTION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL FOR CLADDING PIPE OF FAST BREEDER REACTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a solid solution of carbides in steel and to improve the resistance to swelling and high temp. strength in the stage of subjecting an austenitic stainless steel as a material for a cladding pipe in a fast breeder reactor to a heat treatment by applying the heat treatment under a specific condition thereto.

CONSTITUTION: The austenitic stainless steel contg. 0.04W0.1% C, 10W20% Cr, 10W40% Ni, 1W3% Mo, 0.002W0.01% B, or further 1 or  $\geq 2$  kinds selected from 0.03W3.5% Ti, 0.05W1% Nb, 0.03W0.06% Zr,  $Ti/4 \leq Al \leq Ti/1.5$  is subjected to a heat treatment wherein said steel is heated to  $\geq 1,000^\circ \text{C}$  at  $\geq 60^\circ \text{C/sec}$ . heating rate. The preparation of solid solution of carbides such as Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in the texture is almost completely effected, and the deposition thereof in a crystal is obviated. The formation of coarse crystal grains is prevented and the resistance to swelling and high temp. strength are improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭64-9379

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 21 D 6/00 1 0 2 7518-4K  
 // C 22 C 38/00 3 0 2 L-6813-4K  
 38/54

⑭ 公告 昭和64年(1989)2月17日

発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 高速増殖炉燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼の製造法

⑯ 特 願 昭57(1982)8月12日

⑰ 公 開 昭59-31822

⑱ 出 願 昭57(1982)8月12日

⑲ 昭59(1984)2月21日

⑳ 発 明 者 太 田 定 雄 兵庫県神戸市垂水区青山台1丁目17-10  
 ㉑ 発 明 者 藤 原 優 行 東京都三鷹市下連雀7丁目13番13  
 ㉒ 発 明 者 内 田 博 幸 兵庫県神戸市北区小部字南山2番地の545  
 ㉓ 発 明 者 永 井 信 行 兵庫県神戸市東灘区森北町7丁目24-23  
 ㉔ 発 明 者 田 中 義 朗 東京都品川区東五反田4丁目1-7  
 ㉕ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号  
 ㉖ 代 理 人 弁理士 植 木 久 一  
 審 査 官 香 本 薫

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 C: 0.04~0.1% (重量%の意味、以下同じ)、Cr: 10~20%、Ni: 10~40%、Mo: 1~3%、B: 0.002~0.01%を含む鋼を1000℃以上の温度で熱処理するに際して、上記鋼の昇温速度を60℃/秒以上とすることを特徴とする耐スエーリング性及び高温強度の優れた高速増殖炉燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼の製造法。

2 C: 0.04~0.1%、Cr: 10~20%、Ni: 10~40%、Mo: 1~3%、B: 0.002~0.01%を含む他、更にTi: 0.03~3.5%、Nb: 0.05~1%、

Zr: 0.03~0.06%、 $\frac{Ti}{4} \leq Al \leq \frac{Ti}{1.5}$  (重量比) か

ら選ばれる1種又は2種以上を含む鋼を1000℃以上の温度で熱処理するに際して、上記鋼の昇温速度を60℃/秒以上とすることを特徴とする耐スエーリング性及び高温強度の優れた高速増殖炉燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼の製造法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、高速中性子の照射下、且つ700℃にも達するという過酷な条件の下で長期間使用しても、良好な耐スエーリング性及び高温強度を発揮することのできる高速増殖炉燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼の製造法に関するものである。

高速増殖炉における燃料被覆管用材料としては、SUS316鋼等を代表とするオーステナイト鋼が使用され、実験炉の運転が行なわれている。しかし原型炉や実証炉、更には商用炉等になると、増殖率の向上、倍增時間の短縮、燃焼率の向上等が図られる関係上、耐スエーリング性及び高温強度(特に高温クリープ強度)を更に改善する必要があり、C、B、Ni、Ti、Nb、Zr等の元素を添加して材料の改質を図るという研究が進められている。

ところが高速増殖炉における燃料被覆管は、その内部が高温高圧となり、且つその状態が長期間継続されて被覆管素材に熱的及び機械的悪影響を強く及ぼすので、管自体の内部欠陥に対する要求品質は非常に厳しく、全数が非破壊検査の対象となっている。非破壊検査としては、一般に超音波探傷法が汎用されているが、燃料被覆管が非常に薄肉(通常0.47mm<sup>1</sup>)で且つ細径(通常6.5mm<sup>2</sup>)である為、小孔欠陥の許容深さも勢い小さくなり、この様な小孔の欠陥を精度良く検知する為には、管素材の結晶粒度を相当に細かくしておかなければならない。その為細粒化を行なうべく色々の熱処理手段が検討されているが、現状では表面の酸化や炭化を嫌って光輝焼鈍法を採用することが多い。しかるに光輝焼鈍の場合は溶体化処理温度が

低く、前述の各種添加元素の間に形成される炭化物が鋼中へ十分に固溶しないという欠点があり、Batesら、あるいはChickeringらによつて言及されている様に、添加元素による改善効果、即ち耐スエーリング性の向上や高温強度の改善については期待されるほどのものが得られていない。

一方耐スエーリング性の向上については次の様な問題がある。即ちスエーリングとは、「高エネルギー粒子の衝突によつて生成される格子間原子と突孔の、夫々の消滅速度差によつてもたらされる過剰濃度の空孔が集合し、これがボイド又はボアに発展して膨れる現象」と考えられるから、空孔の消滅を助けてボイドの成長を抑制する手段、例えば「転位の導入」も耐スエーリング性の改善にとつて有用な手段と考えられる。これを受け、20%程度の冷間加工を施すことによつて転位を導入し、耐スエーリング性を改善した上で高速増殖炉用の炉心構造材料とすることも行なわれている。しかしここで導入された転位が、例えば625℃×2年という状況下で十分に維持され得るかという疑問もあり、現状では、使用中に析出してくる炭化物を長時間微細に保ち、回復及び再結晶を抑制するということで対処する他ない。ところが第1図を見ると次の様なことが分かった。即ち本図は、SUS316ステンレス鋼の通常の溶体化熱処理における炭化物の固溶、析出挙動を溶体化処理温度と保持時間の関係で示したものである。試験材は完全に炭化物を固溶した状態で準備し、熱処理ままのもの（溶体化処理材）とそれに冷間で加工率30%の圧延加工を施したもの（30%冷間加工材）の2種類について検討した。熱処理には、通常の小型熱処理炉を用い、試験材を平均昇温速度15℃/secで室温から所定の温度に上げ、各時間保持した後、直ちに水中に浸漬し急冷した。その試験材の組織を光学顕微鏡、電子顕微鏡にて調べ、炭化物析出の有無を判定した。図中、黒塗り記号は炭化物の析出が認められたもの、白抜き記号は炭化物が完全に固溶したものを示している。△、▲印は溶体化処理材、○、▲印は30%冷間加工材を示し、それぞれの炭化物析出範囲を溶体化処理材の場合については破線で、30%冷間加工材については実線で示している。本図より冷間加工材の方が炭化物の析出範囲が高温、短時間側になり、昇温速度の比較的遅い通常の溶体化熱処理で

は、冷間加工材は溶体化材に比べて炭化物をより完全に固溶させるために高温、長時間保持の条件が必要になることがわかる。これは、冷間加工材の方が昇温過程での炭化物の析出が速くなるためである。なお、30%冷間加工材の高温側の炭化物析出範囲を表わす線が右下がりの傾向を示すのは、昇温過程で析出した炭化物が保持時間の短いときは固溶し切らず、保持時間を長くすると再び固溶するためである。従つて冷間加工材を、元来加熱速度の遅い光輝焼鈍にかけると、加熱操作中に炭化物が析出してくることは十分に窺い知ることができる。

他方第2図はSUS316についての熱処理時間と粒径の関係を、処理温度をパラメーターとして表わしたものであり、本図によればSUS316ステンレス鋼の結晶粒の大きさに及ぼす溶体化熱処理温度および保持時間の影響が分かる。試験材はあらかじめ1100℃・30min・水冷の熱処理を行ない、冷間で加工率30%の圧延加工を施したものである。この場合の初期結晶粒の大きさはASTM結晶粒度No.5である。この試験材を高周波加熱炉を用い、平均昇温速度60℃/secで950~1100℃の各熱処理温度に昇温し、所定時間保持した後直ちに水冷し、各条件での結晶粒の大きさを測定した。熱処理温度が高くなる程、また保持時間が長くなる程、結晶粒が大きくなることがわかる。従つて前述の析出炭化物を固溶させる為に保持時間を長くするしようとすれば、処理温度の如何にかかわらず結晶粒の成長を招くことは明らかであり、前に述べた非破壊検査の精度を悪くするという問題がある。

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであり、オーステナイトステンレス鋼の熱処理において、熱処理中に炭化物が析出せず（即ち炭化物が鋼中に十分固溶され）、しかも該処理中の結晶粒の粗大化を招かない様な条件を確立することを当面の解決課題とし、該条件を採用することによつて、耐スエーリング性及び高温強度の優れた高速増殖炉燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼の製造法を確立しようとするものである。

しかして本発明は、C：0.04~0.1%（重量%の意味、以下同じ）、Cr：10~20%、Ni：10~40%、Mo：1~3%、B：0.002~0.01%を含む鋼、又は上記の他Ti：0.03~3.5%、Nb：0.05~

1%, Zr: 0.03~0.06%,  $\frac{\text{Ti}}{4} \leq \text{Al} \leq \frac{\text{Ti}}{1.5}$  (重量比) から選ばれる1種又は2種以上を含む鋼を、1000°C以上の温度で熱処理するに際して、上記鋼の昇温速度を60°C/秒以上とする点に要旨を有するオーステナイトステンレス鋼の製造法である。

まず本発明における対象鋼の化学組成を上述の如く定めた理由から説明する。

(1) C: 0.04~0.1%

Cr, Mo, Ti, Nb, Zr等の合金元素と結合することによって炭化物を形成し、高温クリープ強度及び耐スエーリング性の改善に効果を発揮するが、0.04%未満ではこの効果が不十分であり、逆に0.1%を越えると鋼中への炭化物の固溶が不完全となり、高温クリープ強度や耐スエーリング性をかえって悪化させてしまう。

(2) Cr: 10~20%

高速増殖炉において使用される冷却用液体ナトリウムに対する耐食性を発揮する為には、10%以上の配合が必要である。しかし20%を越えると耐スエーリング性に悪影響を与える。

(3) Ni: 10~40%

オーステナイト組織の安定化と共にスエーリングの軽減を図る為に10%以上配合しなければならない。しかし中性子経済、液体ナトリウム中での耐食性、あるいはNi中の不純Co流出による誘導放射能等のマイナス要因を考慮すれば40%を上限とすべきである。

(4) Mo: 1~3%

高温クリープ強度及び耐スエーリング性の改善にとって有効な元素であるが、1%未満ではこれらの効果は得られない。しかし3%を越えると、金属間化合物 ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ , X相) として析出し、高温クリープ強度の劣化を招く。

(5) B: 0.002~0.01%

高温強度の改善にとって有用な元素であり、又再結晶温度を高めることによって耐スエーリング性の向上にも寄与するが、これらの効果を得る為には、0.002%以上の配合が必要である。しかし0.01%を越えると熱間加工性及び溶接性が損なわれるのでこれを上限とすべきである。

(6) Ti: 0.03~3.5%

TiCや $\gamma'(\text{Ni}_3(\text{TiAl}))$ の析出によって高温クリープ強度や耐スエーリング性の改善に寄与する。

この効果は0.03%以上の添加によって得られる。しかし、Ti量が3.5%を越えると燃料被覆管として使用しているうちに $\eta$ 相が生成しやすく、上記特性を却って悪化させる。

(7) Nb: 0.05~1.0%

Nbは結晶粒微細化の効果を発揮するので、溶体化処理温度を高くしても、細粒が得られる。即ちクリープ強度や耐スエーリング性の改善に寄与する。このためには最低0.05%以上必要である。

また、NbはNbCの析出によってもクリープ強度や耐スエーリング性の改善に寄与するが、Nb量が1.0%を越えると未固溶のNbCが多くなり、熱間での加工性や上記特性が悪化する。

(8) Zr: 0.03~0.06%

Zrは粒界強化による高温クリープ強度の改善、耐スエーリング性の改善の目的で添加される。この効果を得るにはZr量を0.03%以上添加する必要がある。しかし、Zr量が0.06%を越えるとZrの効果は消失するか、むしろ悪化する傾向が認められる。

(9)  $\text{Al}: \frac{\text{Ti}}{4} \leq \text{Al} \leq \frac{\text{Ti}}{1.5}$  (重量比)

Alは $\gamma'$ 相を安定化し、 $\eta$ 相の析出を防止するため、高温クリープ強度及び耐スエーリング性の改善に有効である。このためにはAl量をTi量1/4以上添加する必要がある。しかし、Ti量を一定としてAl量を増すとある比率で $\gamma'$ 相の粒界反応型析出や時効硬化性の低下を招き強度が低下するのでAl量はTi量の1/1.5以下に抑える必要がある。

本発明のオーステナイトステンレス鋼は、Fe及び前記の各合金元素、並びに不可避免的な不純元素から構成されるが、必要によつてはそれら以外の合金元素を加えて上記以外の特性を改善することも可能であり、本発明の趣旨に反しないものである限り本発明に含まれる。

本発明は、上記オーステナイトステンレス鋼の加熱条件を定めたものであるが、加熱処理工程自体は、加工々程中における中間焼鈍であつても良く、又最終溶体化処理工程であつても良い。要は1000°C以上の加熱が行なわれて炭化物が鋼中へ固溶されれば良いのであり、その場合において上記鋼の昇温速度を60°C/秒以上にすることができれば本発明の条件は満足されるのであり、上記昇温速度が得られる限り、どの様な加熱によつても不

都合はない。

ところで上記鋼の昇温速度を60℃/秒以上と定めたのは、後述の第3, 4, 5図に示される結果から判断されたものであり、以下実験例に沿って説明する。

第1表は実験に使用した各鋼種の化学成分組成\*

第 1 表

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	B	N	その他
1	0.060	0.57	1.68	0.021	0.003	12.71	16.26	2.38	—	0.0010	0.0147	—
2	0.068	0.79	1.48	0.024	0.009	14.96	14.80	2.55	0.09	0.0064	0.0042	Nb 0.07
3	0.069	0.81	1.52	0.024	0.009	14.98	14.91	2.53	0.22	0.0063	0.0047	—
4	0.063	0.52	1.80	0.029	0.010	25.03	14.83	2.54	0.34	0.0078	0.0075	—
5	0.049	0.59	1.61	0.008	0.003	30.92	13.77	2.60	2.05	0.0089	0.0061	Al 0.80
6	0.061	0.47	1.75	0.003	0.008	25.14	14.97	2.54	2.10	0.0064	0.0071	Al 0.81 Zr 0.044

(%,残部はFe及び不可避不純物)

鋼種Na 1(従来のSUS316)、Na 2(SUS316を改良したもの)、Na 3(15-15Mo・Ti鋼)を選択し、高周波加熱による溶体化処理を行なった。このときの加熱条件を調整すべく昇温速度及び到達温度を種々変更しながら加熱し、夫々目標温度で5秒間保持して溶体化処理した。第3図(鋼種Na 1)、第4図(鋼種Na 2)及び第5図(鋼種Na 3)は、夫々の結果を、炭化物の析出に及ぼす加熱速度並びに結晶粒度という観点から整理したもので、第3, 4, 5図では、第1表のNa 1, 2, 3鋼について結晶粒の大きさ及び炭化物析出の有無に及ぼす熱処理温度ならびに昇温速度の影響が表わされている。試験材はいずれも1100℃・30min・水冷後、冷間で加工率30%の圧延加工を施した角棒から、機械加工により外径14mm、肉厚2mm、長さ50mmの管に仕上げたものを用いた。高周波加熱炉により種々の昇温速度で各加熱温度まで昇温し、5sec保持後直ちにHeガスの吹付けにより室温まで急冷した後、各試験材の結晶粒の大きさならびに炭化物析出の有無を調べた。図中黒塗り記号は炭化物の析出が認められたもの、白抜き記号は炭化物が完全に固溶したものを示し、実線はそれらの境界を示している。また、○印の添字はそれぞれの条件(熱処理温度と昇温速度)での結晶粒の大きさを表わすASTM結晶粒度Naを示したものである。これらによれば、第3図に示

\*を示す。この供試鋼を真空溶解して得られるインゴット(10kg)を、鍛造に付して23mm□の角棒とし、次に30%の冷間加工(圧延)を加え、更に機械加工して管(14mm×2mm×50mm)を製造した。

5 た。

す従来鋼種では、昇温速度及び到達温度を相当高くしなければ $M_{23}C_6$ の固溶化は達成できず、実用的でないことが分かった。これに対し本発明を満足する鋼種では、第4, 5図に見られる如く、昇温速度:60℃/秒以上、到達温度:1000℃以上の条件を満足すれば、炭化物はほぼ完全に固溶し、且つ結晶粒度の成長も抑制されており、所期の目的は悉く達成されている。尚昇温速度を60℃/秒以上とすることができる手段であれば高周波加熱法に限られず色々な方法を採用することができる。例えば抵抗焼鈍、赤外線加熱、レーザ加熱等はその一例である。

次に鋼種Na 1で得られた上記の管を第2表に示す条件で熱処理した(昇温速度は75℃/秒)。

第 2 表

	加熱方法	熱処理条件
A法	高周波加熱	1050℃×1秒(He冷却)
B法	ソルトバス加熱	1000℃×120秒(冷却)

尚上表の熱処理に当つては、ASTM-Na8.5の結晶粒度になる様に、且つ未固溶の炭化物が最小となる様な条件を選定し、熱処理の終了したものはその後冷間圧延により所定の加工を施した。第6図は熱処理後の光学顕微鏡組織写真であり、本発明の迅速昇温条件を満足し得る高周波熱処理法

〔A法：第6図イ及び第6図ロ〕と、従来の光輝焼鈍を模したソルトバス加熱法〔B法：第6図ハ及び第6図ニ〕を比較すると、同一の結晶粒であってもA法で得られたものでは未固溶の炭化物が極めて少なくなっている。尚第6図において、第6図イ及び第6図ハは10%しゅう酸で電解腐食したもの（100倍）、第6図ロ及び第6図ニは王水で腐食したもの（200倍）を夫々示す。又第7図は\*

\*高温クリープ強度の試験結果を示すが、A法で得たものは著しく高い強度を示している。

次に鋼種№2～5について、A法及びB法に準じた熱処理を行ない（第3表は熱処理条件および粒度を示す）、高温クリープ強度（第4表）を求めた。第4表に示す如く本発明法Aでは、従来法Bに勝る高温クリープ強度（700℃、20%冷間加工）が得られている。

第 3 表

鋼種	A法		B法	
	熱処理	粒度	熱処理	粒度
2	1100℃×1秒	ASTM-№ 8.7	1070℃×2分	ASTM-№ 8.0
3	1125℃×1秒	// 8.3	1080℃×2分	// 8.3
4	1115℃×1秒	// 8.5	1080℃×2分	// 8.0
5	1070℃×1秒	// 8.2	1020℃×2分	// 8.5
6	1050℃×1秒	// 8.5	1000℃×2分	// 8.7

第 4 表

鋼種	A法	B法
2	17.5	15.7
3	20.5	18.2
4	21.5	18.7
5	24.0	21.0
6	26.1	23.1

(kgf/mm<sup>2</sup>)

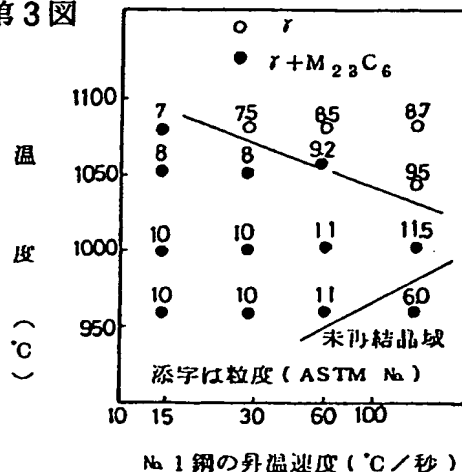
本発明は以上述べた様に構成されているので、粒径の成長を招かずに炭化物の固溶を達成するこ

とができ、高温クリープ強度及び耐スエーリング性の改善された高速増殖炉用の燃料被覆管用オーステナイトステンレス鋼が得られるに至った。又粒径が小さいので超音波探傷法の様な非破壊検査法を適用した場合の欠陥発見精度を高くすることができる様になった。

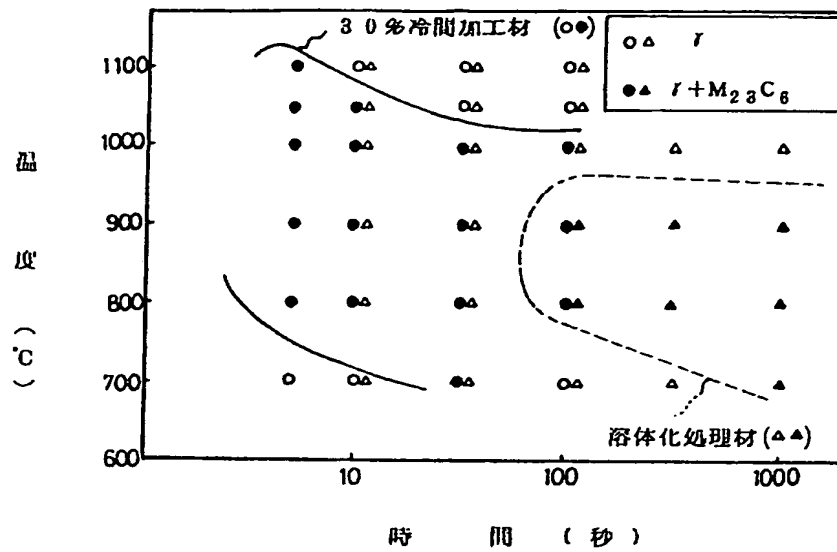
#### 25 図面の簡単な説明

第1図はTTC曲線、第2図は熱処理時間と粒径の関係を示すグラフ、第3～5図は炭化物の析出に及ぼす加熱条件の影響を示すグラフ、第6図イ、ロ、ハ、ニは金属組織を示す顕微鏡写真、第7図は高温クリプ強度を示すグラフである。

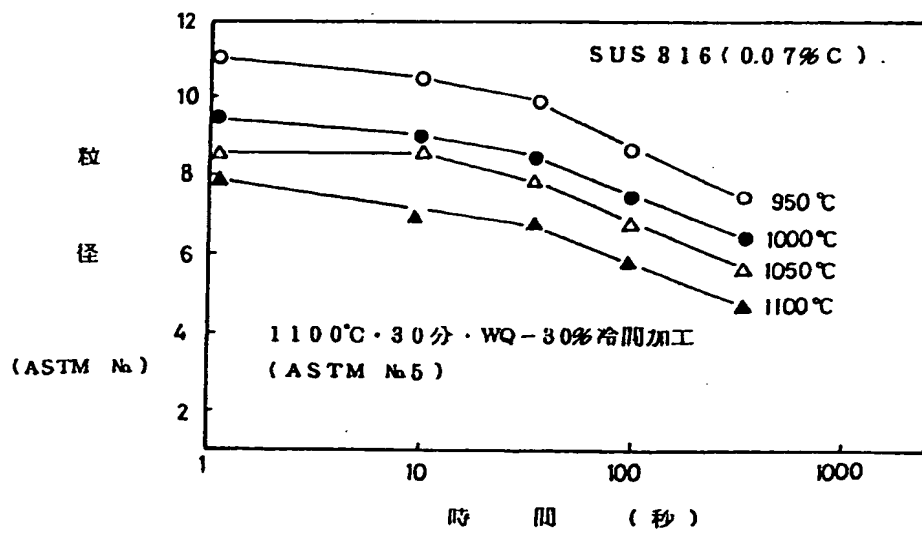
第3図



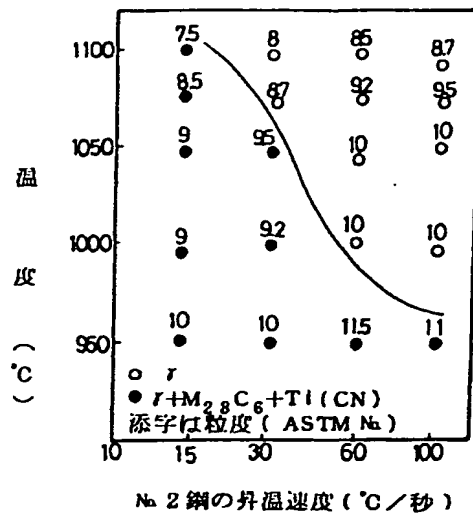
第1図



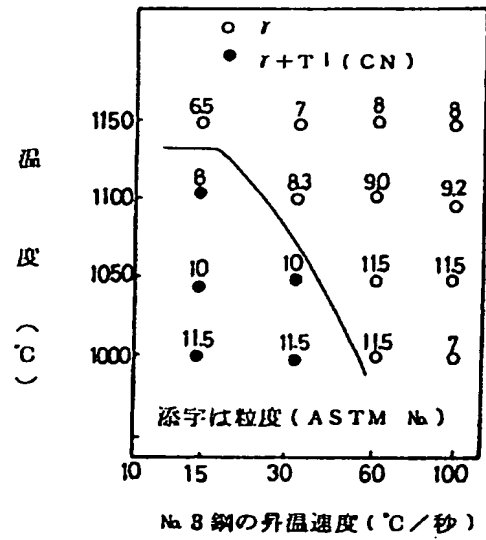
第2図



第 4 図



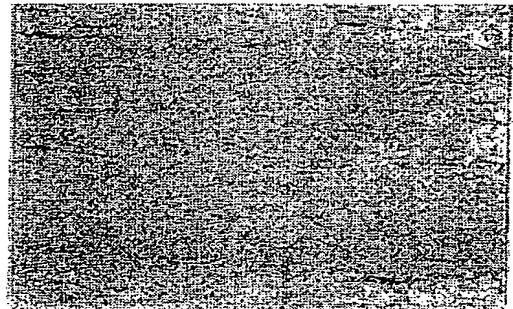
第 5 図



第 6 図 (イ)



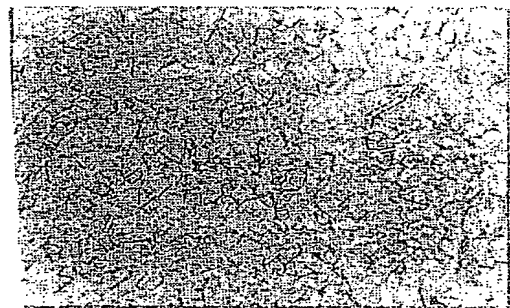
第 6 図 (ロ)



第 6 図 (ハ)



第 6 図 (ニ)





第7図

